

- For more records, click the Records link at page end.
- To change the format of selected records, select format and click Display Selected.
- To print/save clean copies of selected records from browser click Print/Save Selected.
- To have records sent as hardcopy or via email, click Send Results.

Select All
 Clear Selections

Format
 Display Selected
 Free

1. 5/5/1 DIALOG(R)File 352:Derwent WPI (c) 2007 The Thomson Corporation. All rts. reserv.

0003125725

WPI Acc no: 1984-220676/198436

XRAM Acc no: C1984-092884

1-Phenyl-2-heterocycl-2-hydroxy or halo alkane derivs. - useful as contact and systemic fungicides

Patent Assignee: HOFFMANN-LA ROCHE AG (HOFF)

Inventor: DORN F

Patent Family (8 patents, 16 countries)

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Update	Type
EP 117485	A	19840905	EP 1984101587	A	19840216	198436	B
AU 198424735	A	19840906				198443	E
JP 59172470	A	19840929	JP 198435874	A	19840227	198445	E
BR 198400727	A	19841002				198447	E
ZA 198401276	A	19840828	ZA 19841276	A	19840221	198501	E
HU 34005	T	19850128				198511	E
PT 76158	A	19850322				198516	E
ES 198604711	A	19860716	ES 198453064	A	19840227	198643	E

Priority Applications (no., kind, date): CH 19831083 A 19830228; CH 19836463 A 19831202

Patent Details

Patent Number	Kind	lan	Pgs	Draw	Filing Notes
EP 117485	A		DE	40	0

Regional Designated States,Original	AT BE CH DE FR GB IT LI NL
BR 198400727	A PT
ZA 198401276	A EN

Alerting Abstract EP A

Heterocyclic cpds. of formula (I) and their acid addn.salts R = phenyl with 1-3 substituents, chosen from 1-3 halo; 1 or 2 1-3C alkyl or alkoxy, and/or 1 or 2 trifluoromethyl; R1 = 3-6C alkenyl, alkynyl, alkenyloxy, alkynylthio or alkynylthio (all opt. substd. by 1-3 halo) or aryl (1-3C) alkyl, aryloxy or arylothio in which the ring can be substd. by 1-3 halo, 1 or 2 1-3C alkyl or alkoxy and/or one nitro to a max. of 3 substit.; R2 = hydroxy, chloro or bromo; R3 = H or 1-4C alkyl; R4 = 3-pyridyl (or its 1-oxide); 2-pyrazinyl (or its 1- or 4-oxide or 1,4-dioxide) or 5-pyrimidyl (or its 1-oxide or 1,3-dioxide).

USE - (I) are fungicides for use in horticulture and agriculture, and have contact and systemic effects. They can be applied to plants, seeds, soil etc. and are particularly active against e.g. Botrytis cinerea, the true mildews and Venturia inaequalis. Some are also effective against wood-destroying fungi such as Coniophora puteana.

Title Terms /Index Terms/Additional Words: PHENYL; HETEROCYCLE; HYDROXY; HALO; ALKANE; DERIVATIVE; USEFUL; CONTACT; SYSTEMIC; FUNGICIDE

Class Codes

International Patent Classification

IPC	Class Level	Scope	Position	Status	Version Date
A01N-043/40; C07D-211/22; C07D-213/30; C07D-239/26; C07D-241/12; C07D-401/06; C07D-405/06; C07D-409/06; C07D-413/06; C07D-417/06				Secondary	"Version 7K

File Segment: CPI

DWPI Class: C02

Manual Codes (CPI/A-N): C07-A01; C07-D04; C07-D10; C07-D12; C12-A02

Derwent WPI (Dialog 352); (c) 2007 The Thomson Corporation. All rights reserved.

 Select All

 Display Selected

 Format



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

0 117 485
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 84101587.8

51 Int. Cl.: C 07 D 213/30, C 07 D 213/70,
C 07 D 213/32, C 07 D 213/26,
C 07 D 241/12, C 07 D 239/26,
C 07 D 405/06, C 07 D 409/06,
A 01 N 43/40, A 01 N 43/54,
A 01 N 43/10
// C07D213/50

30 Priorität: 28.02.83 CH 1083/83
02.12.83 CH 6463/83

71 Anmelder: F. HOFFMANN-LA ROCHE & CO.
Aktiengesellschaft, CH-4002 Basel (CH)

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung: 05.09.84
Patentblatt 84/36

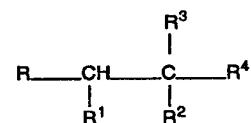
72 Erfinder: Dorn, Franz, Dr., Bohnackerstrasse 5,
CH-8157 Dielsdorf (CH)

84 Benannte Vertragsstaaten: AT BE CH DE FR GB IT LI NL

74 Vertreter: Lederer, Franz, Dr. et al, Patentanwälte Dr.
Franz Lederer Dipl.-Ing. Reiner F. Meyer-Roxlau
Lucile-Grahn-Strasse 22, D-8000 München 80 (DE)

54 Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate und deren Verwendung als fungizide Wirkstoffe.

57 Die Erfindung betrifft neue Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate der Formel



I

EP 0 117 485 A2

worin R, R¹, R², R³ und R⁴ die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen besitzen, und ihre Säureadditionssalze, Verfahren zu deren Herstellung, fungizide Mittel, die diese Verbindungen als Wirkstoffe enthalten sowie die Verwendung solcher Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau. Die Erfindung betrifft ferner bei der Herstellung von Verbindungen der Formel I verwendbare Mittel.

10. Feb. 1984

RAN 6103/26

1

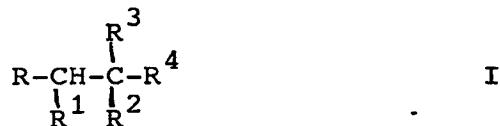
5

Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate und deren Verwendung als fungizide Wirkstoffe

10

15 Die Erfindung betrifft heterocyclische Verbindungen, und zwar Pyridin-, Pyrazin- und Pyrimidinderivate der allgemeinen Formel

20



worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl, wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind, R^1 gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkinyl, C_{3-6} -Alkenyloxy, C_{3-6} -Alkinyloxy, C_{3-6} -Alkenylthio oder C_{3-6} -Alkinylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl- C_{1-3} -alkyl, Aryloxy oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen

und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,

R² Hydroxy, Chlor oder Brom,

R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl

5 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeuten,

10 und Säureadditionssalze dieser Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I und deren Säureadditions-
salze besitzen fungizide Eigenschaften und eignen sich als
fungizide Wirkstoffe, insbesondere zur Verwendung in der
15 Landwirtschaft und im Gartenbau.

Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Her-
stellung der Verbindungen der Formel I und ihrer Säure-
additionssalze, Verbindungen der Formel I und Säureaddi-
20 tionssalze davon als fungizide Wirkstoffe, fungizide Mittel,
die Verbindungen der Formel I oder Säureadditionssalze davon
als Wirkstoffe enthalten, sowie die Verwendung solcher Ver-
bindungen, Säureadditionssalze und Mittel zur Bekämpfung
von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

25

In der obigen Formel I umfasst der Ausdruck "Halogen"
Fluor, Chlor, Brom und Jod. Die Alkyl-, Alkenyl-
und Alkinylgruppen können geradkettig oder verzweigt
sein, wobei dies auch für den Alkyl-, Alkenyl- oder Alkinyl-
30 teil der Alkoxy-, Arylalkyl-, Alkenyloxy-, Alkenylthio-,
Alkinyloxy- und Alkinylthiogruppen gilt. Der Ausdruck "Aryl"
an sich oder als Teil von "Aryloxy" oder "Arylthio" be-
deutet vorzugsweise Phenyl, wobei aber auch heterocyclische
Gruppen mit aromatischem Charakter, wie Pyridyl, Furyl und
35 Thienyl, in Betracht kommen. In di- oder trisubstituiertem
Phenyl, Alkenyl, Alkinyl, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Alkenyl-
thio, Alkinylthio, Arylalkyl, Aryloxy oder Arylthio können
die Substituenten gleich oder verschieden sein.

Im allgemeinen ist die Alkenylgruppe vorzugsweise Allyl und die Alkinylgruppe vorzugsweise Propargyl.

Unabhängig voneinander bedeuten R vorzugsweise Mono-,
5 Di- oder Trihalophenyl, insbesondere 2,4-Dichlorphenyl;
R¹ vorzugsweise gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Al-
kinyl, Alkenylthio, Alkinylthio, Arylalkyl oder Arylthio,
insbesondere gegebenenfalls substituiertes Alkenyl, Alkinyl
oder Arylthio, wie diese Reste oben näher definiert sind;
10 R³ vorzugsweise Wasserstoff oder Methyl; und R⁴ vorzugs-
weise 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl.

Besonders bevorzugte Verbindungen der Formel I sind:

15 α-(α-Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridyl-
methanol,
α-[α-(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol
und
20 α-(2,4-Dichlor-α-phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol.

Weitere Vertreter von Verbindungen der Formel I sind:

25 α-[2,4-Dichlor-α-phenoxy-benzyl]-α-methyl-3-pyridyl-
methanol,
α-[α-Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]-α-methyl-3-pyridyl-
methanol,
α-[2,4-Dichlor-α-propargyloxy-benzyl]-α-methyl-3-
pyridylmethanol,
30 α-[α-Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol,
α-[α-Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethyl-
chlorid,
α-[α-Allylthio-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol
und
35

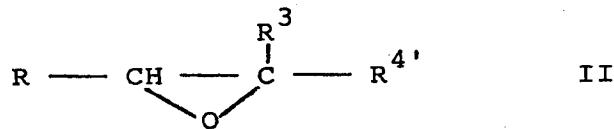
α -[α -Allyloxy-2,4-dichlorbenzyl]- α -methyl-2-pyrazinyl-methanol.

Das Vorhandensein von mindestens zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in den Verbindungen der Formel I hat zur Folge, dass die Verbindungen in isomeren Formen auftreten können, welche in enantiomerer oder diastereomerer Beziehung zueinander stehen. Durch das Vorliegen einer allfälligen aliphatischen C=C-Doppelbindung kann auch geometrische Isomerie auftreten. Die Formel I soll all diese möglichen isomeren Formen umfassen.

Als Säureadditionssalze der Verbindungen der Formel I kommen physiologisch verträgliche Salze in Frage. Hierzu gehören vorzugsweise Salze dieser Verbindungen mit anorganischen und organischen Säuren, wie Salzsäure; Salpetersäure; Phosphorsäure; mono- und bifunktionellen Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, z.B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure; und Sulfonsäuren, z.B. 1,5-Naphthalin-disulfonsäure. Im Falle der N-Oxide, d.h. der Verbindungen der Formel I, worin R^2 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, -4-oxid und -1,4-dioxid, und 5-Pyrimidinyl-1-oxid und -1,3-dioxid, kommen als Säureadditionssalze insbesondere physiologisch verträgliche Salze mit starken Säuren in Frage, wie anorganischen Säuren, z.B. Salzsäure, Salpetersäure und Phosphorsäure, und Sulfonsäuren, z.B. 1,5-Naphthalindisulfonsäure.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der Verbindungen der Formel I und von ihren Säureadditions-salzen ist dadurch gekennzeichnet, dass man

a) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenyloxy, $C_{3,2,6}$ -Alkinyloxy oder Aryloxy, wie oben näher definiert, R^2 Hydroxy und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Epoxid der allgemeinen Formel

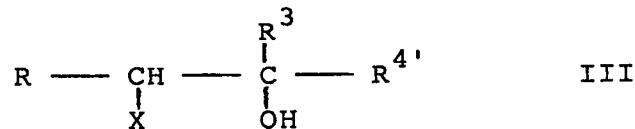


5

worin R und R³ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

und R^{4'} 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeutet,

10 oder einen Alkohol der allgemeinen Formel



15

worin R, R³ und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

und X ein Halogenatom, z.B. Chlor oder Brom, einen Alkylsulfonatrest, z.B. den Methansulfonatrest, oder einen Arylsulfonatrest, z.B. den Benzolsulfonat- oder p-Toluolsulfonatrest, bedeutet,

20

mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

25



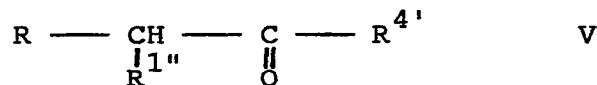
worin R^{1'} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy oder C₃₋₆-Alkinyloxy; oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Aryloxy, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,

30

bedeutet,

umgesetzt,

b) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ Wasserstoff und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel



10

worin R und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

und R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet, reduziert,

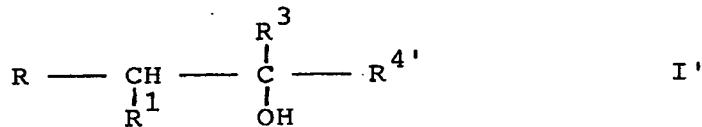
25 c) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ C₁₋₄-Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel V, wie oben definiert, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



35 worin R³' C₁₋₄-Alkyl,
Y Lithium oder MgZ
und Z Halogen, insbesondere Brom oder Jod, bedeuten, umgesetzt,

d) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Chlor oder Brom und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, einen Alkohol der allgemeinen Formel

5



10 worin R, R¹, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel behan-
delt,

15 e) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio oder Arylthio, wie oben näher definiert, und R² Hydroxy bedeuten, einen Thioäther der allgemeinen Formel

20



25

30

worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt und R^{1'''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,
mit einem Aldehyd bzw. Keton der allgemeinen Formel

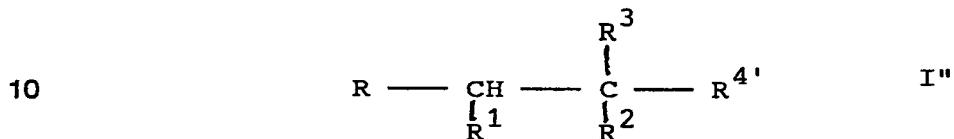
35



worin R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

umsetzt, oder

f) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R⁴ 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-
5 oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder
5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeutet, ein Pyridin-, Pyrazin-
bzw. Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel



worin R, R¹, R², R³ und R^{4'} die oben angegebenen
Bedeutungen besitzen,

15 N-oxydiert

und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I
durch Umsetzung mit einer Säure in das entsprechende Säure-
additionssalz überführt.

20

Bei der Verfahrensvariante a) wird zweckmässigerweise
mit einem Ueberschuss der Verbindung der Formel IV und in
einem Temperaturbereich zwischen 0°C und der Rückfluss-
temperatur des Reaktionsgemisches gearbeitet. Im Falle der
25 Umsetzung mit dem Epoxid der Formel II beträgt der bevor-
zugte Temperaturbereich 0°C bis 70°C und der bevorzugte
Ueberschuss der Verbindung der Formel IV bis zu 200 Ge-
wichtsprozent. Man arbeitet im Falle der Umsetzung mit dem
Alkohol der Formel III vorzugsweise in einem Temperatur-
30 bereich zwischen der Raumtemperatur und der Rückfluss-
temperatur des Reaktionsgemisches. Im Falle der Umsetzung
des Alkohols III mit der Verbindung IV kann die letztere
auch als Metallsalz, vorzugsweise als Alkalimetall- oder
Erdalkalimetallsalz, eingesetzt werden.

35

Zudem kann in beiden Fällen die Umsetzung in einem
Verdünnungsmittel erfolgen. Wird ein Verdünnungsmittel be-
nützt, so ist dies vorzugsweise das im Ueberschuss ver-

wendete Reagens der Formel IV oder ein inertes organisches Lösungsmittel, wie ein aromatischer Kohlenwasserstoff, z.B. Benzol oder Toluol; ein aliphatischer oder cyclischer Aether, z.B. Diäthyläther, Dioxan oder Tetrahydrofuran; ein halogenierter aliphatischer Kohlenwasserstoff, z.B. Methylenchlorid, Chloroform oder Tetrachlorkohlenstoff; oder Dimethylformamid.

Für die Reaktion mit dem Epoxid der Formel II ist 10 oft die Zugabe einer Mineralsäure, z.B. Schwefelsäure, einer Sulfonsäure, z.B. p-Toluolsulfonsäure, oder einer Lewis-Säure, z.B. Aluminiumchlorid, Zinkchlorid oder Bor-trifluorid, von Vorteil.

15 Bei der Umsetzung mit dem Alkohol der Formel III resultiert eine Inversion am die Gruppen R und X tragenden Kohlenstoffatom, so dass z.B. aus einem Alkohol der Formel III, eine andere enantiomere Form des Endproduktes der Formel I hergestellt werden kann als aus dem entsprechenden 20 Epoxid der Formel II.

Beispiele von in dieser Verfahrensvariante gegebenenfalls verwendeten Salzen der Verbindung der Formel IV sind 25 Alkalimetallsalze, wie die Natrium- und Kaliumsalze, und Erdalkalimetallsalze, wie die Calcium- und Magnesiumsalze.

Es erweist sich als vorteilhaft, den Alkohol der Formel III mittels Umsetzung des entsprechenden Epoxids der Formel II mit einer Alkyl- bzw. Arylsulfonsäure oder mit 30 Chlorwasserstoff bzw. Bromwasserstoff in situ herzustellen und anschliessend den resultierenden Alkohol der Formel III ohne Isolierung mit einer Verbindung der Formel IV oder einem Salz davon zum Endprodukt umzusetzen.

35 Die Reduktion gemäss Verfahrensvariante b) erfolgt vorzugsweise mittels eines komplexen Metallhydrids, wie

Natriumborhydrid, wobei in einem protischen Verdünnungsmittel, wie einem Alkohol, z.B. Methanol oder Aethanol, bei Temperaturen um Raumtemperatur gearbeitet wird, oder Lithiumaluminiumhydrid, das in einem aprotischen Verdünnungsmittel, insbesondere einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, bei Reaktionstemperaturen zwischen 0°C und der Raumtemperatur eingesetzt wird. Als komplexe Metallhydride in geeigneten Lösungsmitteln kommen auch Lithiumborhydrid 5 in Aethanol oder Tetrahydrofuran, Natriumborhydrid-aluminiumchlorid in einem Aether, z.B. Diglym, und Lithiumtri-(tert. butoxy)aluminiumhydrid in Tetrahydrofuran in Frage. Das Keton der Formel V kann auch z.B. mittels Diboran in 10 Tetrahydrofuran oder mittels an sich bekannter katalytischer Hydrierung zur Verbindung der Formel I reduziert werden. Die Reaktionsbedingungen sind dem Fachmann aus 15 analogen Reduktionen geläufig.

Die Verfahrensvariante c) wird zweckmässigerweise durchgeführt, indem man das Keton der Formel V mit der Verbindung 20 der Formel VI in einem inerten Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem aprotischen Lösungsmittel, wie einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Diäthyläther, Tetrahydrofuran oder Dioxan, und in einem Temperaturbereich 25 zwischen -70°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen -30°C und der Raumtemperatur, umsetzt.

Die Umsetzung des Alkohols der Formel I' nach Verfahrensvariante d) wird vorzugsweise unter Verwendung von 30 Phosphorpentachlorid, Thionylchlorid oder Phosphoroxychlorid als Chlorierungsmittel bzw. von Phosphortribromid als Bromierungsmittel durchgeführt. Bei der Durchführung wird zweckmässigerweise in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittels, insbesondere eines aprotischen organischen 35 Lösungsmittels, und gegebenenfalls auch in Gegenwart einer Base gearbeitet. Zu den bevorzugten Verdünnungsmitteln gehören aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie

n-Hexan, Benzol, Toluol und Xylole; halogenierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff; halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol; und tertiäre Amine, wie

5 Triäthylamin und Pyridin. Bevorzugte Basen sind Triäthylamin, Pyridin und Calciumcarbonat. Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur. Das

10 Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel wird vorzugsweise im Ueberschuss verwendet.

Bei der Verfahrensvariante e) wird zweckmässigerweise der Thioäther der Formel VII zuerst mit einer starken Base, wie einem Alkalimetallamid, z.B. Lithiumdiisopropylamid, in einem inerten Verdünnungsmittel, wie einem Kohlenwasserstoff oder einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Tetrahydrofuran, und bei einer Temperatur von ca. -20°C behandelt. Der Zusatz eines Komplexierungsmittels, z.B. Hexamethylphosphorsäuretriamid, zum Reaktionsgemisch erweist sich als vorteilhaft. Anschliessend wird der Aldehyd bzw. das Keton der Formel VIII zugefügt und das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur gebracht. Auf diese Weise wird die Reaktion normalerweise innert kurzer Zeit beendet.

25

Bei der Verfahrensvariante f) handelt es sich um die N-Oxydation derjenigen Endprodukte der Formel I, worin R^4 die oben angegebenen Bedeutungen von R^4' besitzt. Die Umsetzung kann zweckmässigerweise durchgeführt werden, indem 30 man die Verbindung der Formel I" mittels Wasserstoffperoxid oder einer Persäure in Gegenwart eines inerten Verdünnungsmittel N-oxydiert.

35 Im Falle der Verwendung von Wasserstoffperoxid als Oxydationsmittel kommen als Verdünnungsmittel insbesondere niedere Alkanole, wie Methanol, Aethanol und Isopropanol, in Frage, und die N-Oxydation wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 0° und 60°C, insbesondere zwi-

schen 20° und 40°C, vorgenommen.

Als Persäuren kommen vorzugsweise Peressigsäure, Perbenzoësäure und m-Chlorperbenzoësäure in Frage, wobei be-
5 vorzugt in einem halogenierten Kohlenwasserstoff, z.B. Methylenechlorid oder Chloroform, als Verdünnungsmittel ge-
arbeitet wird. Die N-Oxydation mit einer Persäure erfolgt vorzugsweise in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, insbeson-
10 dere zwischen 0°C und der Raumtemperatur. Eine besonders bevorzugte Ausführungsform dieses Verfahrens besteht darin, dass man die N-Oxydation mit m-Chlorperbenzoësäure in Chloroform in einem Temperaturbereich zwischen 0°C und der Raumtemperatur durchführt.

15

Zur Herstellung der Säureadditionssalze der Verbin-
dungen der Formel I werden die Verbindungen I mit den ge-
wünschten Säuren auf übliche Weise umgesetzt.

20 Die Isolierung und Reinigung der so hergestellten Ver-
bindungen der Formel I bzw. der Säureadditionssalze können nach an sich bekannten Methoden erfolgen.

Die als Ausgangsmaterialien verwendbaren Epoxide der
25 allgemeinen Formel II sind grösstenteils neu. Sie können hergestellt werden, indem man ein Halogenid der allgemeinen Formel



IX

30

worin R die oben angegebene Bedeutung besitzt und Hal Chlor, Brom oder Jod bedeutet, mit einem Aldehyd bzw. Keton der oben angegebenen allgemeinen Formel VIII, in der R^4 die oben angegebene Bedeutung von R^4' besitzt, und mit Dimethylsulfid in wässrigem Medium umgesetzt.

Diese Umsetzung wird zweckmässigerweise als Eintopfverfahren in Gegenwart eines inerten organischen Lösungsmittels und einer Base durchgeführt. Vorzugsweise wird deshalb in einem wässrig-organischen System gearbeitet.

5 Als organische Lösungsmittel eignen sich insbesondere aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, Benzol und Toluol; Alkohole, wie Methanol, Aethanol und Isopropanol; und aliphatische und cyclische Aether, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran und Dioxan. Als Basen 10 sind wasserlösliche Alkalihydroxide, wie Natriumhydroxid und Kaliumhydroxid, bevorzugt. Es wird im allgemeinen zwischen der Raumtemperatur und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches gearbeitet.

15 Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel III können z.B. durch Umsetzung eines Epoxids der Formel II mit Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder mit einer Alkan-sulfonsäure bzw. einer aromatischen Sulfonsäure analog zur Verfahrensvariante a) hergestellt werden.

20 Diejenigen Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel V, in der R¹" gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl oder Aryl-C₁₋₃-alkyl, wie oben näher definiert, bedeutet, sind neu und können hergestellt werden, indem man 25 ein Keton der allgemeinen Formel



30 worin R und R' die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, mit einem Alkylierungsmittel der allgemeinen Formel



35 worin R^{1'''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl oder C₃₋₆-Alkinyl; oder gegebenenfalls im Aryl-

5

kern mono-, di- oder trisubstituiertes
Aryl- C_{1-3} -alkyl, wobei die gegebenen-
falls vorhandenen Substituenten 1 bis 3
Halogenatome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -
Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -
Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe
sind,

und U

eine Abgangsgruppe, insbesondere Chlor,
Brom oder Jod, bedeuten,

10 behandelt.

Bei der Umsetzung wird mit Vorteil das Keton der Formel X mit einer Base, wie Natriumhydrid oder Lithiumdiisopropylamid, in einem Verdünnungsmittel, vorzugsweise einem
15 aprotischen organischen Lösungsmittel, wie Tetrahydrofuran, Dimethoxyäthan oder Dimethylformamid, bei Reaktionstemperaturen zwischen -70°C und 50°C in ein Anion übergeführt, welches dann mit dem Alkylierungsmittel der Formel XI ver-
setzt wird. Die Behandlung des Ketons der Formel X mit dem Alkylierungsmittel der Formel XI kann auch in einem wässrig-organischen Zweiphasensystem in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators, d.h. unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse (siehe z.B. J. Dockx, Synthesis (1973), 441), erfolgen.

25

Auch die übrigen Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel V, d.h. diejenigen Ketone der Formel V, in der $R^{1''}$ die oben angegebene Bedeutung von $R^{1'''}$ besitzt, sind neu. Sie können dadurch hergestellt werden, dass man einen Thioäther der allgemeinen Formel VII mit einem Ester der allgemeinen Formel

30



worin $R^{4'}$ die oben angegebene Bedeutung besitzt und R^5 C_{1-4} -Alkyl oder Phenyl bedeutet,

35 umgesetzt. Die Umsetzung wird zweckmässigerweise unter den in Zusammenhang mit der Verfahrensvariante e) oben angegebenen Reaktionsbedingungen durchgeführt, wobei anstelle des Ketons der Formel VIII das Ester der Formel XII umgesetzt wird.

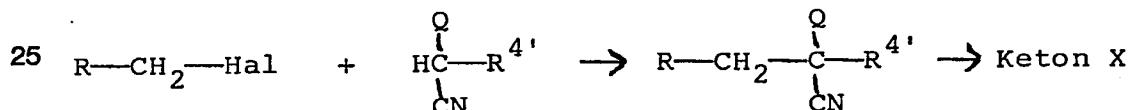
Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel V bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bei den Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel I'
5 handelt es sich um diejenigen Verbindungen der Formel I,
in der R^2 Hydroxy und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten. Diese Verbindungen können z.B. gemäss den Verfahrensvarianten a) bis e) hergestellt werden.

10 Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel I" stellen ebenfalls eine Unterklasse der Verbindungen der allgemeinen Formel I dar und können z.B. gemäss den Verfahrensvarianten a) bis e) hergestellt werden.

15 Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formeln IV, VI bis IX, XI und XII sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden.

Die als Ausgangsmaterialien dienenden Ketone der allgemeinen Formel X sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden (siehe z.B. die deutsche Offenlegungsschrift Nr. 2 221 546). Besonders bevorzugt ist jedoch das folgende Verfahren:



IX

XIII

XIV

30 worin R , R^4 und Hal die oben angegebenen Bedeutungen besitzen und Q einen disubstituierten Aminorest, z.B. Dimethylamino, Diäthylamino, Piperidino oder Morpholino, oder die Trimethylsilyloxygruppe bedeutet.

35

Die Umsetzung der Verbindung der Formel IX mit der Verbindung der Formel XIII kann z.B. unter den Bedingungen der Phasentransferkatalyse (siehe z.B. J. Dockx, Synthesis

(1973), 441) oder unter Verwendung einer Base, wie z.B. Natriumhydrid oder Lithiumdiisopropylamid, in einem inerten Lösungsmittel, wie z.B. einem aliphatischen oder cyclischen Aether, z.B. Tetrahydrofuran oder Dimethoxyäthan, in einem Temperaturbereich zwischen -70°C und 50°C, vorzugsweise zwischen -30°C und der Raumtemperatur, und unter Ausschluss von Wasser durchgeführt werden. Die Verbindung der Formel XIII, in der Q die Trimethylsilyloxygruppe bedeutet, wird vorzugsweise in Gegenwart einer Base umgesetzt. Das so erhaltene Produkt der Formel XIV lässt sich hierauf durch Hydrolyse, z.B. durch konventionelle Behandlung mit einer wässrigen Säure, in das Keton der Formel X überführen. Als Säuren kommen für diesen Zweck insbesondere starke anorganische Säuren, wie Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, sowie Sulfonsäuren, wie Benzolsulfinsäure und p-Toluolsulfinsäure, in Frage. Die Hydrolyse wird zweckmässigerweise in einem Temperaturbereich zwischen 20°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches, vorzugsweise zwischen 80°C und 100°C, ausgeführt.

Die Ausgangsmaterialien der allgemeinen Formel XIII sind entweder bekannt oder können nach an sich bekannten Methoden hergestellt werden, z.B. aus den entsprechenden Aldehyden der Formel $R^4\text{-CHO}$ [siehe z.B. E. Leete et al., J. Org. Chem. 43, 2122 (1978) und W. Lidy et al., Chem. Ber. 106, 587 (1973)].

Die erfindungsgemässen Verbindungen, d.h. die Verbindungen der Formel I und deren Säureadditionssalze, besitzen fungizide Wirkung und können dementsprechend zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau Verwendung finden. Sie eignen sich insbesondere zur Hemmung des Wachstums oder zur Vernichtung von phytopathogenen Pilzen auf Pflanzenteilen, z.B. Blättern, Stengeln, Wurzeln, Knollen, Früchten oder Blüten, und auf Saatgut sowie im Erdboden und sind besonders wirksam bei der Bekämpfung von *Botrytis cinerea* (Graufäule); von echten Mehltaupilzen, wie beispielsweise *Uncinula necator* (Rebenmehltau), *Erysiphe cichoracearum* (Gurkenmehltau), *Podosphaera leucotricha* (Apfelmehltau) und

Erysiphe graminis (Gerstenmehltau); von Venturia inaequalis (Apfelschorf); und von Schadpilzen der Gattungen Puccinia, Uromyces, Hemileia, Rhizoctonia, Penicillium, Septoria, Corticium, Cercospora, Helminthosporium und Alternaria.

5

Einzelne Vertreter der erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen zudem eine ausgeprägte Wirkung gegen holzzerstörende Pilze, wie z.B. Coniophora puteana und Gloeophyllum trabeum.

10

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich durch lokale und bzw. oder systemische Wirkung aus.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen wirken unter Gewächshausbedingungen bereits bei einer Konzentration von 1 mg bis 500 mg Wirksubstanz pro Liter Spritzbrühe. Im Freiland werden vorteilhaft Konzentrationen von 25 g bis 1000 g Wirkstoff der Formel I pro Hektar und Behandlung zur Anwendung gebracht. Zur Bekämpfung von samenbürtigen Pilzen im Beizverfahren werden mit Vorteil 0,05 g bis 1,5 g Wirkstoff der Formel I pro kg Samen verwendet.

20

Auch die oben erwähnten Ketone der allgemeinen Formel V sowie ihre N-Oxide sind als Fungizide wertvoll, da sie ein ähnliches Aktivitätsspektrum wie die Verbindungen der Formel I aufweisen. Diese Verbindungen können dementsprechend auch zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau eingesetzt werden, und zwar auf gleiche Weise wie die Verbindungen der Formel I. Die N-Oxide von V können durch N-Oxydation der Ketone der Formel V hergestellt werden, und zwar analog zur Verfahrensvariante f). Auch diese N-Oxide bilden einen Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können zu verschiedenartigen Mitteln, z.B. Lösungen, Suspensionen, Emulsionen, emulgierbaren Konzentraten und pulverförmigen Präparaten, formuliert werden. Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel sind dadurch gekennzeichnet, dass sie eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allgemeinen

Formel I, wie oben definiert, oder eines Säureadditions-salzes einer solchen Verbindung sowie Formulierungshilfs-stoffe enthalten. Die Mittel enthalten zweckmässigerweise zumindest einen der folgenden Formulierungshilfsstoffe:

5 Feste Trägerstoffe; Lösungs- bzw. Dispersionsmittel; Tenside (Netz- und Emulgiermittel); Dispergatoren (ohne Tensidwirkung); und Stabilisatoren.

10 Als feste Trägerstoffe kommen im wesentlichen in Frage: natürliche Mineralstoffe, wie Kaolin, Tonerden, Kieselgur, Talkum, Bentonit, Kreide, z.B. Schlämmkreide, Magnesium-carbonat, Kalkstein, Quarz, Dolomit, Attapulgit, Montmorillonit und Diatomeenerde; synthetische Mineralstoffe, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate;

15 organische Stoffe, wie Cellulose, Stärke, Harnstoff und Kunstharze; und Düngemittel, wie Phosphate und Nitrat, wobei solche Trägerstoffe z.B. als Granulate oder Pulver vorliegen können.

20 Als Lösungs- bzw. Dispersionsmittel kommen im wesentlichen in Frage: Aromaten, wie Toluol, Xylole, Benzol und Alkylnaphthaline; chlorierte Aromaten und chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chloräthylen und Methylenchlorid; aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan und Paraffine, z.B. Erdölfraktionen; Alkohole, wie Butanol und Glykol, sowie deren Aether und Ester; Ketone, wie Aceton, Methyläthylketon, Methylisobutylketon und Cyclohexanon; und stark polare Lösungs- bzw. Dispersionsmittel, wie Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon und

25 Dimethylsulfoxid, wobei solche Lösungs- bzw. Dispersionsmittel vorzugsweise Flammpunkte von mindestens 30°C und Siedepunkte von mindestens 50°C aufweisen, und Wasser. Unter den Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln kommen auch in Frage sogenannte verflüssigte gasförmige Streckmittel oder

30 Trägerstoffe, die solche Produkte sind, welche bei Raumtemperatur und unter Normaldruck gasförmig sind. Beispiele solcher Produkte sind insbesondere Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe, z.B. Dichlordifluormethan. Im

35

Falle der Benutzung von Wasser als Lösungsmittel können z.B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden.

5 Die Tenside (Netz- und Emulgiermittel) können nicht-ionische Verbindungen sein, wie Kondensationsprodukte von Fettsäuren, Fettalkoholen oder fettsubstituierten Phenolen mit Aethylenoxid; Fettsäureester und -äther von Zuckern oder mehrwertigen Alkoholen; die Produkte, die aus Zuckern 10 oder mehrwertigen Alkoholen durch Kondensation mit Aethylenoxid erhalten werden; Blockpolymere von Aethylenoxid und Propylenoxid; oder Alkyldimethylaminoxide.

Die Tenside können auch anionische Verbindungen darstellen, wie Seifen; Fettsulfatester, z.B. Dodecylnatriumsulfat, Octadecylnatriumsulfat und Cetyl natriumsulfat; Alkylsulfonate, Arylsulfonate und fettaromatische Sulfo- 15 nate, wie Alkylbenzolsulfonate, z.B. Calcium-dodecylbenzolsulfonat, und Butylnaphthalinsulfonate; und komplexere Alkylsulfonate, z.B. die Amidkondensationsprodukte von Oel- 20 säure und N-Methyltaurin und das Natriumsulfonat von Di-octylsuccinat.

Die Tenside können schliesslich kationische Verbindungen sein, wie Alkyldimethylbenzylammoniumchloride, Dialkyldimethylammoniumchloride, Alkyltrimethylammoniumchloride und äthoxylierte quaternäre Ammoniumchloride. 25

Als Dispergatoren (ohne Tensidwirkung) kommen im wesentlichen in Frage: Lignin, Natrium- und Ammoniumsalze von Ligninsulfinsäure, Natriumsalze von Maleinsäureanhydrid-Diisobutylen-Copolymeren, Natrium- und Ammoniumsalze von sulfonierte Polykondensationsprodukte aus Naphthalin und Formaldehyd, und Sulfitablaugen. 30

35

Als Dispergatoren, die sich insbesondere als Verdickungs- bzw. Antiabsetzmittel eignen, können z.B. Methylcellulose, Carboxymethylcellulose, Hydroxyäthylcellulose,

Polyvinylalkohol, Alginate, Caseinate und Blutalbumin eingesetzt werden.

Beispiele von geeigneten Stabilisatoren sind säure-
5 bindende Mittel, z.B. Epichlorhydrin, Phenylglycidäther und Soyaepoxide; Antioxidantien, z.B. Gallussäureester und Butylhydroxytoluol; UV-Absorber, z.B. substituierte Benzophenone, Diphenylacrylnitrilsäureester und Zimtsäureester; und Deaktivatoren, z.B. Salze der Aethylendiamintetraessigsäure
10 und Polyglykole.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können neben den Wirkstoffen der Formel I auch andere Wirkstoffe enthalten, z.B. anderweitige fungizide Mittel, insektizide
15 und akarizide Mittel, Bakterizide, Pflanzenwachstumsregulatoren und Düngemittel. Solche Kombinationsmittel eignen sich zur Verbreiterung des Wirkungsspektrums oder zur spezifischen Beeinflussung des Pflanzenwachstums.

20 Im allgemeinen enthalten die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel, je nach deren Art, zwischen 0,0001 und 95 Gewichtsprozent an erfindungsgemässer Verbindung bzw. erfindungsgemäßen Verbindungen als Wirkstoff(en). Sie können in einer Form vorliegen, die sich für die Lagerung und den
25 Transport eignet. In solchen Formen, z.B. emulgierbaren Konzentraten, ist die Wirkstoffkonzentration normalerweise im höheren Bereich der obigen Konzentrationsreihe. Diese Formen können dann mit gleichen oder verschiedenen Formulierungshilfsstoffen bis zu Wirkstoffkonzentrationen ver-
30 dünnt werden, die sich für den praktischen Gebrauch eignen, und solche Konzentrationen liegen normalerweise im niedrigeren Bereich der obigen Konzentrationsreihe. Emulgierbare Konzentrate enthalten im allgemeinen 5 bis 95 Gewichtsprozent, vorzugsweise 25 bis 75 Gewichtsprozent, der Verbin-
35 dung bzw. Verbindungen der Formel I. Als Anwendungsformen kommen u.a. gebrauchsfertige Lösungen, Emulsionen und Suspensionen, die sich beispielsweise als Spritzbrühen eignen, in Frage. In solchen Spritzbrühen können z.B. Konzentrationen zwischen

0,0001 und 20 Gewichtsprozent vorliegen. Im Ultra-Low-Volume-Verfahren können Spritzbrühen formuliert werden, in denen die Wirkstoffkonzentration vorzugsweise von 0,5 bis 20 Gewichtsprozent beträgt, während die im Low-Volume-
5 Verfahren und im High-Volume-Verfahren formulierten Spritzbrühen vorzugsweise eine Wirkstoffkonzentration von 0,02 bis 1,0 bzw. 0,002 bis 0,1 Gewichtsprozent aufweisen.

Die erfindungsgemäßen fungiziden Mittel können dadurch hergestellt werden, dass man mindestens eine Verbindung der 10 allgemeinen Formel I bzw. ein Säureadditionssalz einer solchen Verbindung mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

Die Herstellung der Mittel kann in bekannter Weise 15 durchgeführt werden, z.B. durch Vermischen des Wirkstoffes mit festen Trägerstoffen, durch Auflösen oder Suspendieren in geeigneten Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, eventuell unter Verwendung von Tensiden als Netz- oder Emulgier- mitteln oder von Dispergatoren, durch Verdünnen bereits 20 vorbereiteter emulgierbarer Konzentrate mit Lösungs- bzw. Dispersionsmitteln, usw.

Im Falle von pulverförmigen Mitteln kann der Wirkstoff mit einem festen Trägerstoff vermischt werden, z.B. durch 25 Zusammenmahlen; oder man kann den festen Trägerstoff mit einer Lösung oder Suspension des Wirkstoffes imprägnieren und dann das Lösungs- bzw. Dispersionsmittel durch Abdunsten, Erhitzen oder durch Absaugen unter verminderter Druck entfernen. Durch Zusatz von Tensiden bzw. Dispergatoren kann 30 man solche pulverförmige Mittel mit Wasser leicht benetzbar machen, so dass sie in wässrige Suspensionen, die sich z.B. als Spritzmittel eignen, übergeführt werden können.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit 35 einem Tensid und einem festen Trägerstoff zur Bildung eines netzbaren Pulvers vermischt werden, welches in Wasser dispergierbar ist, oder sie können mit einem festen vorgranulierte Trägerstoff zur Bildung eines granulatförmigen

Produktes vermischt werden.

Wenn gewünscht, kann eine erfindungsgemäße Verbindung in einem mit Wasser nicht mischbaren Lösungsmittel, wie 5 beispielsweise einem alicyclischen Keton, gelöst werden, das zweckmässigerweise gelöste Emulgiermittel enthält, so dass die Lösung bei Zugabe zu Wasser selbstemulgierend wirkt. Andernfalls kann der Wirkstoff mit einem Emulgier- 10 mittel vermischt und das Gemisch dann mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Zudem kann der Wirkstoff in einem Lösungsmittel gelöst und danach mit einem Emulgiermittel gemischt werden. Ein solches Gemisch kann 15 ebenfalls mit Wasser auf die gewünschte Konzentration verdünnt werden. Auf diese Weise erhält man emulgierbare Konzentrate bzw. gebrauchsfertige Emulsionen.

Die Verwendung der erfindungsgemäßen Mittel kann nach den im Pflanzenschutz bzw. in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden erfolgen. Das erfindungsgemäße Ver- 20 fahren zur Bekämpfung von Fungi ist dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut, z.B. Pflanzen, Pflanzenteile bzw. Samen, mit einer wirksamen Menge einer erfin- dungsgemäßen Verbindung bzw. eines erfindungsgemäßen Mittels behandelt.

25

Die nachstehenden Beispiele illustrieren die Erfindung.

30

35

I. Herstellung der Wirkstoff der Formel I:

Beispiel 1

5 3 g 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on werden in 20 ml Methanol gelöst und mit 0,5 g Natriumborhydrid versetzt. Nach einstündiger Reaktionszeit bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch etwas eingeengt, auf Eiswasser gegossen und mit Diäthyläther extrahiert. Die 10 organische Phase wird gewaschen, über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel unter verminderter Druck entfernt. Man erhält α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol als schwach bräunliches Oel.

15 Auf analoge Weise erhält man:

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanol, Smp. 65-67°C;

20 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-methallyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol als gelbliches Oel;

25 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol als gelbliches Oel;

30 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 120-122°C;

35 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(2-pyrazinyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-2-pyrazinylmethanol als gelbliches Oel;

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(5-pyrimidinyl)-4-pentin-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-5-pyrimidinylmethanol, Smp. 138-140°C;

5 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-phenylthio-1-(3-pyridyl)-äthanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -phenylthio-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 119-121°C;

10 aus 4,5-Dibrom-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[α -(2,3-Dibromallyl)-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 108-114°C;

15 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-1-(3-pyridyl)-4-hexen-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(3-methyl-2-butenyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 97-100°C;

20 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-p-nitrophenäthyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 164-165°C;

25 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanol, Smp. 112-114°C;

30 aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-furyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon durch Reduktion mit Natriumborhydrid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 132-133°C;

35 und aus einem 4:1-Gemisch von 4- und 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on durch Reduktion mit Natriumborhydrid ein 4:1-Gemisch von α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3- und 4-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol als gelbliche

amorphe Substanz.

Beispiel 2

5 Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 3,2 g Diisopropylamin und einer äquivalenten Menge n-Butyllithium) in 7,1 g Hexamethylphosphorsäuretriamid und 350 ml Tetrahydrofuran bei -20°C tropft man langsam 8 g 2,4-Dichlor- α -(4-chlorphenylthio)-toluol, gelöst in wenig Tetrahydrofuran, zu und lässt 1 Stunde bei dieser Temperatur röhren. Dann tropft man 2,54 g 3-Pyridincarbaldehyd, verdünnt mit wenig Tetrahydrofuran, zu und lässt die Temperatur des Reaktionsgemisches langsam auf Raumtemperatur ansteigen. Es wird mit wenig Wasser versetzt und etwas eingeeengt. Anschliessend giesst man das Reaktionsgemisch auf Eiswasser, extrahiert mit Aethylacetat, trocknet die organische Phase über wasserfreiem Natriumsulfat und entfernt das Lösungsmittel. Das Rohprodukt wird an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (1:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält 20 hellgelbe Kristalle von α -[2,4-Dichlor- α -(4-chlorphenylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 140-141°C.

25 Auf analoge Weise erhält man aus 2,4-Dichlor- α -(2-pyridylthio)-toluol und 3-Pyridincarbaldehyd bräunliche Kristalle von α -[2,4-Dichlor- α -(2-pyridylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol, Smp. 121-123°C.

Beispiel 3

30 Zu einer Lösung von Methylmagnesiumjodid (hergestellt aus 0,62 g Magnesiumspänen und 3,8 g Methyljodid) in 70 ml Diäthyläther werden 6,0 g 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on, verdünnt mit 20 ml Diäthyläther, getropft. Nach einer Reaktionszeit von 45 Minuten bei Raumtemperatur wird das Reaktionsgemisch mit gesättigter wässriger Ammoniumchloridlösung versetzt, mit Wasser verdünnt und anschliessend mit Diäthyläther extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über wasserfreiem Natriumsulfat wird

das Lösungsmittel unter verminderterem Druck entfernt. Man erhält das α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -methyl-3-pyridylmethanol als rotbraune amorphe Substanz.

5 Auf analoge Weise erhält man:

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on und Aethylmagnesiumbromid das α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -äthyl-3-pyridylmethanol, Smp. 105-110°C;

10

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-furyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon und Methylmagnesiumjodid das α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol als amorphe rötliche Substanz;

15

aus 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon und Methylmagnesiumjodid das 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol als amorphe orange Substanz;

20

und aus einem 4:1-Gemisch von 4- und 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on mit Methylmagnesiumjodid ein 4:1-Gemisch von α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3- und 4-chlor-3-butenyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol als amorphe

25 gelbliche Substanz mit Schmelzbereich von 123-152°C.

Beispiel 4

4 g α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol
30 werden mit 20 ml Phosphoroxychlorid während 1 Stunde bei 90°C gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eiswasser gegossen, mit Sodalösung besisch gestellt und mit Diäthyläther extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel unter
35 verminderterem Drück entfernt und das erhaltene Produkt an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (3:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält das 3-[1-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentenyl]-pyridin als gelbliches Oel.

Beispiel 5

1,5 g 3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol, gelöst in 20 ml Chloroform, werden mit 1,5 g 5 3-Chlorperbenzoësäure versetzt und während 18 Stunden bei 4°C aufbewahrt. Das Reaktionsgemisch wird mit Wasser und Chloroform versetzt, die organische Phase mit wässriger Kaliumcarbonatlösung gewaschen, anschliessend über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck 10 eingeengt. Man erhält das α -[2,4-Dichlor- α -(2-thenyl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol-1-oxid, das aus n-Hexan/Aethylacetat umkristallisiert. Smp. 95°C (unter Zersetzung).

15 II. Herstellung der Ausgangsmaterialien:

Beispiel 6

Eine Lösung von 25 g 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-20 keton in 120 ml Dimethylformamid wird bei 0°C portionenweise mit 4 g Natriumhydrid (60%ige Dispersion in Oel) versetzt. Nach 2 Stunden bei Raumtemperatur werden 13,6 g Allylbromid zugefügt, und es wird weitere 3 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann wird auf Wasser gegossen, mit 25 Diäthyläther extrahiert, die organische Phase gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und anschliessend eingeengt. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Aethylacetat erhält man 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on als Oel.

30

Auf analoge Weise erhält man:

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 3-Picolyl-chlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-35 propanon als Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und β -Methallyl-chlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-4-methyl-1-(3-pyridyl)-

4-penten-1-on als bräunliches Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und Propargylbromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on
5 als bräunliches Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und Benzylbromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-phenyl-1-(3-pyridyl)-1-propanon als bräunliches Oel;

10 aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 2-Brommethylthiophen das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon als rötliches Oel;

15 aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und p-Nitrobenzylchlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(p-nitrophenyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon als rötliches Oel;

20 aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 1-Brom-3-methyl-2-buten das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-5-methyl-1-(3-pyridyl)-4-hexen-1-on als orangefarbenes Oel;

25 aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 1,2,3-Tribrom-propen das 4,5-Dibrom-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on Smp. 76-83°C;

30 aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 3-Brom-2-chlor-1-propen, das mit ca. 20% 3-Brom-1-chlor-1-propen verunreinigt war, ein 4:1-Gemisch von 4- und 5-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-1-(3-pyridyl)-4-penten-1-on als orangefarbenes Oel;

35 aus 2,4-Dichlorbenzyl-(3-pyridyl)-keton und 2-Furylchlorid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-furyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanon als Oel;

aus 2,4-Dichlorbenzyl-(2-pyrazinyl)-keton und Allyl-bromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(2-pyrazinyl)-4-penten-

1-on als bräunliches Oel;

und aus 2,4-Dichlorbenzyl-(5-pyrimidinyl)-keton und Propargylbromid das 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1-(5-pyrimidinyl)-

5 4-pentin-1-on als Oel.

Die dabei als Ausgangsmaterialien dienenden neuen Ketone können wie folgt hergestellt werden:

10 Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 5,4 g Diisopropylamin und einer äquivalenten Menge n-Butyllithium) in 50 ml Tetrahydrofuran bei -70° wird eine Lösung von 10 g α -(Trimethylsilyloxy)- α -(2-pyrazinyl)-acetonitril (aus 2-Pyrazincarbaldehyd und Trimethylsilylcyanid) in 30 ml

15 Tetrahydrofuran zugetropft. Nach 1 Stunde gibt man bei gleicher Temperatur 9,4 g 2,4-Dichlorbenzylchlorid, verdünnt mit 10 ml Tetrahydrofuran, zu und lässt langsam auf Raumtemperatur erwärmen. Anschliessend fügt man 125 ml 2n-Salzsäure zu und lässt 10 Stunden bei Raumtemperatur 20 reagieren. Dann wird basisch gestellt, mit Aethylacetat extrahiert, eingeengt und das Rohprodukt an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (2:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält 2,4-Dichlorbenzyl-(2-pyrazinyl)-keton, Smp. 109-111°C.

25

Auf analoge Weise erhält man aus α -(Trimethylsilyloxy)- α -(5-pyrimidinyl)-acetonitril und 2,4-Dichlorbenzylchlorid das 2,4-Dichlorbenzyl-(5-pyrimidinyl)-keton, Smp. 135-140°C.

30

Beispiel 7

Zu einer Lösung von Lithiumdiisopropylamid (aus 7,67 g Diisopropylamin und einer äquivalenten Menge n-Butyl-lithium) in 61,9 g Hexamethylphosphorsäuretriamid und 400 ml 35 Tetrahydrofuran bei -10°C tropft man 17 g 2,4-Dichlor- α -phenylthio-toluol, gelöst in wenig Tetrahydrofuran, zu. Man lässt 1 Stunde röhren, fügt 4,33 g Nicotinsäuremethyl-ester zu und lässt dann 1 Stunde bei Raumtemperatur röhren.

Nach Zufügen von wenig Wasser wird unter verminderter Druck eingeengt, auf Eiswasser gegossen und mit Aethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingeengt. Das Rohprodukt wird 5 an Kieselgel mit n-Hexan/Aethylacetat (1:1) chromatographisch gereinigt. Man erhält 2-(2,4-Dichlorphenyl)-2-phenylthio-1-(3-pyridyl)-äthanon als bräunliches Oel.

III. Formulierungsbeispiele:

10

Beispiel 8

1. Spritzpulver (für flüssige oder unter 75°C schmelzende Wirkstoffe)

15

	<u>Gewichtsteile</u>
Wirkstoff der Formel I bzw. V	50
Hydratisierte Kieselsäure	37
Kaolin	5
20 Alkylphenoläthoxylat	4
Natrium-polynaphthalinsulfonat	<u>4</u>
	100

Der flüssige oder geschmolzene Wirkstoff wird auf die 25 Kieselsäure aufgezogen, die übrigen Komponenten zugesetzt und das Ganze in einer geeigneten Mühle feingemahlen.

2. Spritzpulver (für feste, über 75°C schmelzende Wirkstoffe)

30

	<u>Gewichtsteile</u>
Wirkstoff der Formel I bzw. V	50
Hydratisierte Kieselsäure	5
Kaolin	42
35 Natrium-laurylsulfat	1
Natrium-lignosulfonat	<u>2</u>
	100

Die Komponenten werden miteinander vermischt, und das Ganze wird dann in einer geeigneten Mühle feingemahlen.

Beispiel 9

5

Emulgierbares Konzentrat (für bei 20-25°C flüssige Wirkstoffe)

	<u>Gewichtsteile</u>
10	Wirkstoff der Formel I bzw. V 500
	Ricinusöl-äthoxylat 100
	Calcium-dodecylbenzolsulfonat 25
	Gemisch von C ₁₀ -Alkylbenzolen ad 1000 Vol.-Teile

15 Die Komponenten werden miteinander vermischt, bis eine klare Lösung entsteht.

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

5



10 worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/
 oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,
15 R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
 substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
 C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-
 Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder
 gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
 trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy
 oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
 vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
 atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
 eine Nitrogruppe sind,
25 R² Hydroxy, Chlor oder Brom,
 R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl
 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
 1,3-dioxid bedeuten,
 und deren Säureadditionssalze.

2. Verbindungen nach Anspruch 1, worin R 2,4-Dichlor-
35 phenyl bedeutet.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin R¹
gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes

C_{3-6} -Alkenyl oder C_{3-6} -Alkinyl, oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind.

5 4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin R^3 Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

10 5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, worin R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeutet.

6. α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol.

15 7. α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol.

8. α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol.

20 9. α -(2,4-Dichlor- α -phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol.

10. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus:

25 2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanol,
 α -[2,4-Dichlor- α -(2-methallyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-2-pyrazinylmethanol,

30 α -[2,4-Dichlor- α -(2-propinyl)-benzyl]-5-pyrimidinylmethanol,

α -[2,4-Dichlor- α -(4-chlorphenylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

35 α -[2,4-Dichlor- α -(2-pyridylthio)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

α -[α -(2,3-Dibromallyl)-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridylmethanol,

2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-

propanol,

α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]-3-pyridylmethanol

und

3-[1-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentenyl]-pyridin.

5

11. Eine Verbindung nach Anspruch 1, ausgewählt aus:

α -[2,4-Dichlor- α -(3-methyl-2-butenyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

10 α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-p-nitrophenäthyl]-3-pyridylmethanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]-3-pyridylmethanol,

15 α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -methyl-3-pyridylmethanol,

α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -äthyl-3-pyridylmethanol,

20 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol,

3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-butanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]- α -methyl-25 3-pyridylmethanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol und

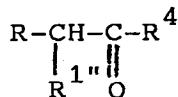
α -[2,4-Dichlor- α -(2-thenyl)-benzyl]- α -methyl-3-pyridylmethanol-1-oxid.

30

12. Verbindungen nach Anspruch 1 als fungizide Wirkstoffe.

13. Verbindungen der allgemeinen Formel

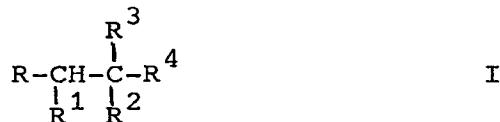
35



worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder
 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder 1 oder 2
 5 Trifluormethylgruppen sind,
 R^{1"} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
 substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
 C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio;
 oder gegebenenfalls im Arylkern mono-,
 10 di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl
 oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
 vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
 atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
 15 eine Nitrogruppe sind,
 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
 20 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
 1,3-dioxid bedeuten.

14. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es
 eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allge-
 meinen Formel

25



30 worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/
 oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,
 35 R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
 substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
 C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-
 Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder

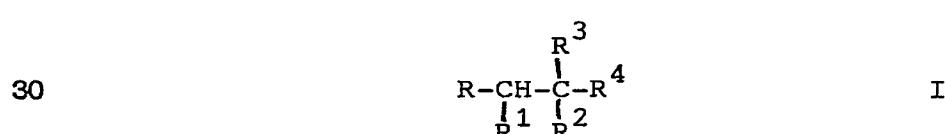
gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy
oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
eine Nitrogruppe sind,

5 R² Hydroxy, Chlor oder Brom,
R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl
10 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
1,3-dioxid bedeuten,

15 oder eines Säureadditionssalzes einer solchen Verbindung,
sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

15. Fungizides Mittel nach Anspruch 14, dadurch gekenn-
zeichnet, dass es eine wirksame Menge von α-(α-Allyl-2,4-
20 dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol oder α-[2,4-Dichlor-α-
(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol oder α-[α-(2,4-
Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol oder α-(2,4-
Dichlor-α-phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol sowie Formu-
lierungshilfsstoffe enthält.

25 16. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der
allgemeinen Formel



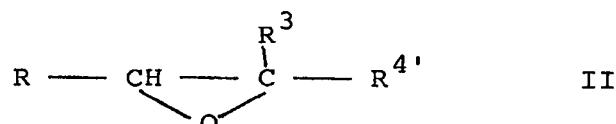
worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/
oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,
R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen

substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkinyl,
 C_{3-6} -Alkenyloxy, C_{3-6} -Alkinyloxy, C_{3-6} -
Alkenylthio oder C_{3-6} -Alkinylthio; oder
5 gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
trisubstituiertes Aryl- C_{1-3} -alkyl, Aryloxy
oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
atome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen
und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder
10 eine Nitrogruppe sind,

R^2 Hydroxy, Chlor oder Brom,
 R^3 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl
und R^4 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
15 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
1,3-dioxid bedeuten,

und von ihren Säureadditionssalzen, dadurch gekennzeichnet,
dass man

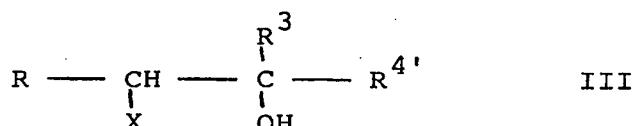
20 a) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenyloxy, C_{3-6} -
Alkinyloxy oder Aryloxy, wie oben näher definiert, R^2
Hydroxy und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-
25 deuten, ein Epoxid der allgemeinen Formel



30 worin R und R^3 die oben angegebenen Bedeutungen
besitzen

und R^4 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl
bedeutet,

35 oder einen Alkohol der allgemeinen Formel



worin R, R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

und X ein Halogenatom, einen Alkylsulfonatrest oder einen Arylsulfonatrest bedeutet,

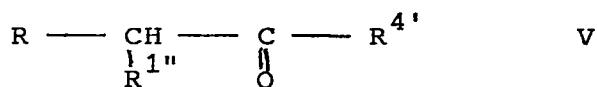
5 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



10 worin R^{1'} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy oder C₃₋₆-Alkinyloxy; oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Aryloxy, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
15 bedeutet,

umsetzt,

20 b) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ Wasserstoff und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel



30 worin R und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

und R^{1''} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-

atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet, reduziert,

5

c) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl, C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ C₁₋₄-Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel V, wie oben definiert, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



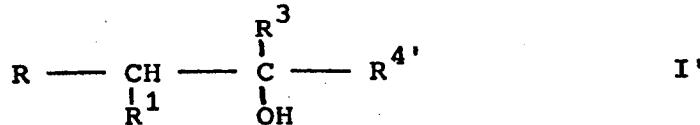
15

worin R^{3'} C₁₋₄-Alkyl,
Y Lithium oder MgZ
und Z Halogen bedeuten,
umsetzt,

20

d) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Chlor oder Brom und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, einen Alkohol der allgemeinen Formel

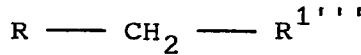
25



30

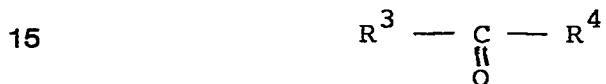
worin R, R¹, R³ und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel behandelt,

35 e) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio oder Arylthio, wie oben näher definiert, und R² Hydroxy bedeuten, einen Thioäther der allgemeinen Formel



VII

worin R , die oben angegebene Bedeutung besitzt
und $R^{1''''}$ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
5 substituiertes C_{3-6} -Alkenylthio oder C_{3-6} -
Alkinylthio; oder gegebenenfalls mono-,
di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei
die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten
1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2
10 C_{1-3} -Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -
Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
bedeutet,
mit einem Aldehyd bzw. Keton der allgemeinen Formel

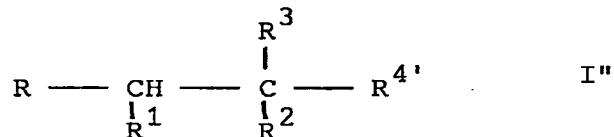


VIII

worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen
besitzen,

20 umsetzt, oder

f) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
25 R^4 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-
oxid, 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder
25 5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeutet, ein Pyridin-, Pyrazin-
bzw. Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel



30

worin R , R^1 , R^2 , R^3 und R^4' die oben angegebenen
Bedeutungen besitzen,

N-oxydiert

35

und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I
mit einer Säure zur Herstellung des entsprechenden Säure-
additionssalzes umsetzt.

17. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut mit einer wirksamen Menge einer der in den Ansprüchen 1 bis 11 genannten Verbindungen bzw. 5 eines in Anspruch 14 oder 15 genannten Mittels behandelt.

18. Verwendung einer der in den Ansprüchen 1 bis 11 genannten Verbindungen bzw. eines in Anspruch 14 oder 15 genannten Mittels zur Bekämpfung von Fungi in der Land- 10 wirtschaft und im Gartenbau.

15

20

25

30

35

Patentansprüche

1. Fungizides Mittel, dadurch gekennzeichnet, dass es
eine wirksame Menge mindestens einer Verbindung der allge-
5 meinen Formel



10

worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen und/
oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder
1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,

15

R^1 gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
substituiertes C_{3-6} -Alkenyl, C_{3-6} -Alkinyl,
 C_{3-6} -Alkenyloxy, C_{3-6} -Alkinyloxy, C_{3-6} -
Alkenylthio oder C_{3-6} -Alkinylthio; oder

20

gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
trisubstituiertes Aryl- C_{1-3} -alkyl, Aryloxy
oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
atome und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkylgruppen
und/oder 1 oder 2 C_{1-3} -Alkoxygruppen und/oder
eine Nitrogruppe sind,

25

R^2 Hydroxy, Chlor oder Brom,

R^3 Wasserstoff oder C_{1-4} -Alkyl

und R^4 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
30 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
1,3-dioxid bedeuten,

30

oder eines Säureadditionssalzes einer solchen Verbindung,
35 sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

2. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, worin R 2,4-
Dichlorphenyl bedeutet.

3. Fungizides Mittel nach Anspruch 1 oder 2, worin R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl oder C₃₋₆-Alkinyl, oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind.

4. Fungizides Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, 10 worin R³ Wasserstoff oder Methyl bedeutet.

5. Fungizides Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, 15 worin R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeutet.

6. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge von α-(α-Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-3-pyridylmethanol oder α-[2,4-Dichlor-α-(2-propinyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol oder α-[α-(2,4-Dichlorphenyl)-phenäthyl]-3-pyridylmethanol oder α-(2,4-Dichlor-α-phenylthio-benzyl)-3-pyridylmethanol sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

7. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es eine wirksame Menge einer Verbindung ausgewählt aus:

2-(2,4-Dichlorphenyl)-1,3-di-(3-pyridyl)-1-propanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(2-methallyl)-benzyl]-3-pyridyl-
30 methanol,
α-(α-Allyl-2,4-dichlorbenzyl)-2-pyrazinylmethanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(2-propinyl)-benzyl]-5-pyrimidinyl-
methanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(4-chlorphenylthio)-benzyl]-3-
35 pyridylmethanol,
α-[2,4-Dichlor-α-(2-pyridylthio)-benzyl]-3-pyridyl-
methanol,
α-[α-(2,3-Dibromallyl)-2,4-dichlorbenzyl]-3-pyridyl-

methanol,

2-(2,4-Dichlorphenyl)-3-(2-thienyl)-1-(3-pyridyl)-1-propanol,

5 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]-3-pyridylmethanol und

3-[1-Chlor-2-(2,4-dichlorphenyl)-4-pentenyl]-pyridin,
sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

8. Fungizides Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekenn-
10 zeichnet, dass es eine wirksame Menge einer Verbindung
ausgewählt aus:

α -[2,4-Dichlor- α -(3-methyl-2-butenyl)-benzyl]-3-pyridylmethanol,

15 α -[α -(2,4-Dichlorphenyl)-p-nitrophenäthyl]-3-pyridyl-
methanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]-3-pyridyl-
methanol,

20 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]-3-pyridyl-
methanol,

α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -methyl-3-pyridyl-
methanol,

α -(α -Allyl-2,4-dichlorbenzyl)- α -äthyl-3-pyridyl-
methanol,

25 α -[2,4-Dichlor- α -(2-furfuryl)-benzyl]- α -methyl-3-
pyridylmethanol,

3-(2,4-Dichlorphenyl)-4-(2-thienyl)-2-(3-pyridyl)-2-
butanol,

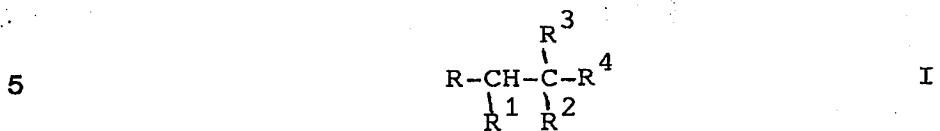
30 α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-3-chlor-3-butenyl]- α -methyl-
3-pyridylmethanol,

α -[1-(2,4-Dichlorphenyl)-4-chlor-3-butenyl]- α -methyl-
3-pyridylmethanol und

α -[2,4-Dichlor- α -(2-thenyl)-benzyl]- α -methyl-3-
pyridylmethanol-1-oxid,

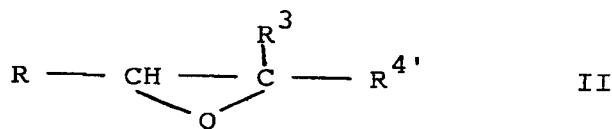
35 sowie Formulierungshilfsstoffe enthält.

9. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel



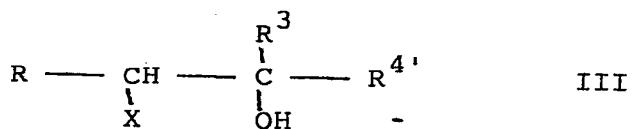
worin R mono-, di- oder trisubstituiertes Phenyl,
 wobei die Substituenten 1-3 Halogenatome
 10 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/
 oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
 1 oder 2 Trifluormethylgruppen sind,
 R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
 substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
 15 C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-Alkinyloxy, C₃₋₆-
 Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder
 gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder
 trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl, Aryloxy
 oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls
 20 vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogen-
 atome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen
 und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder
 eine Nitrogruppe sind,
 R² Hydroxy, Chlor oder Brom,
 25 R³ Wasserstoff oder C₁₋₄-Alkyl
 und R⁴ 3-Pyridyl, 3-Pyridyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl,
 2-Pyrazinyl-1-oxid, 2-Pyrazinyl-4-oxid,
 2-Pyrazinyl-1,4-dioxid, 5-Pyrimidinyl,
 30 5-Pyrimidinyl-1-oxid oder 5-Pyrimidinyl-
 1,3-dioxid bedeuten,
 und von ihren Säureadditionssalzen, dadurch gekennzeichnet,
 dass man

a) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 35 R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy, C₃₋₆-
 Alkinyloxy oder Aryloxy, wie oben näher definiert, R²
 Hydroxy und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-
 deuten, ein Epoxid der allgemeinen Formel



5 worin R und R³ die oben angegebenen Bedeutungen
 besitzen
 und R^{4'} 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl
 bedeutet,
 oder einen Alkohol der allgemeinen Formel

10



15 worin R, R³ und R^{4'} die oben angegebenen Bedeutungen
 besitzen
 und X ein Halogenatom, einen Alkylsulfonatrest
 oder einen Arylsulfonatrest bedeutet,
 mit einer Verbindung der allgemeinen Formel

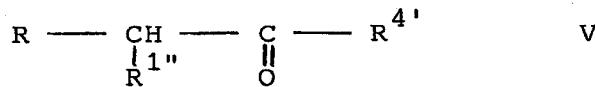
20



25 worin R^{1'} gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen
 substituiertes C₃₋₆-Alkenyloxy oder C₃₋₆-
 Alkinyloxy; oder gegebenenfalls mono-, di-
 oder trisubstituiertes Aryloxy, wobei die
 gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1
 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-
 Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxy-
 gruppen und/oder eine Nitrogruppe sind,
 bedeutet,
 umsetzt,

35 b) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkinyl,
 C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkinylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder
 Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ Wasser-
 stoff und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl be-

deuten, ein Keton der allgemeinen Formel



5

worin R und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen

10 und R¹ gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkanyl, C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkanylthio; oder gegebenenfalls im Arylkern mono-, di- oder trisubstituiertes Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,

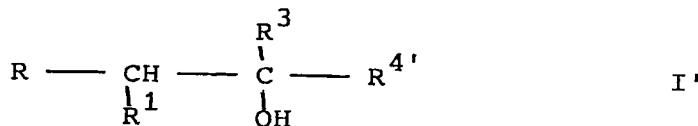
15 reduziert,

20 c) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R¹ gegebenenfalls substituiertes C₃₋₆-Alkenyl, C₃₋₆-Alkanyl, C₃₋₆-Alkenylthio, C₃₋₆-Alkanylthio, Aryl-C₁₋₃-alkyl oder Arylthio, wie oben näher definiert, R² Hydroxy, R³ C₁₋₄-Alkyl und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, ein Keton der allgemeinen Formel V, wie oben definiert, mit einer Verbindung der allgemeinen Formel



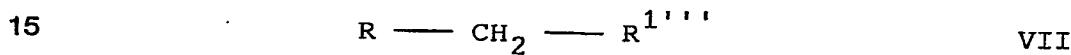
30 worin R³ C₁₋₄-Alkyl,
Y Lithium oder MgZ
und Z Halogen bedeuten,
umsetzt,

35 d) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Chlor oder Brom und R⁴ 3-Pyridyl, 2-Pyrazinyl oder 5-Pyrimidinyl bedeuten, einen Alkohol der allgemeinen Formel



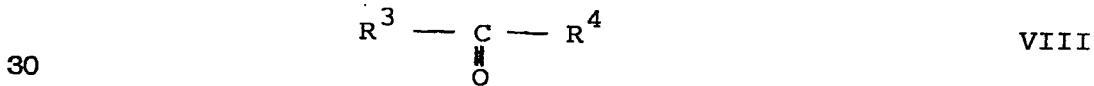
5 worin R , R^1 , R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,
 mit einem Chlorierungsmittel bzw. Bromierungsmittel behandelt,

10 e) zwecks Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^1 gegebenenfalls substituiertes C_{3-6} -Alkenylthio, C_{3-6} -Alkinylthio oder Arylthio, wie oben näher definiert, und R^2 Hydroxy bedeuten, einen Thioäther der allgemeinen Formel



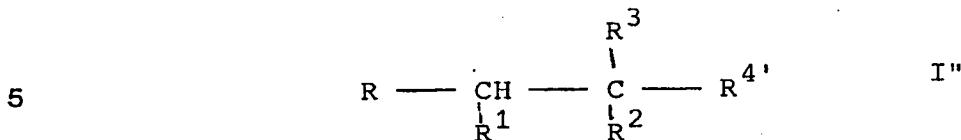
20 worin R₁''' die oben angegebene Bedeutung besitzt und R₁''' gegebenenfalls mit 1 bis 3 Halogenatomen substituiertes C₃₋₆-Alkenylthio oder C₃₋₆-Alkinylthio; oder gegebenenfalls mono-, di- oder trisubstituiertes Arylthio, wobei die gegebenenfalls vorhandenen Substituenten 1 bis 3 Halogenatome und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkylgruppen und/oder 1 oder 2 C₁₋₃-Alkoxygruppen und/oder eine Nitrogruppe sind, bedeutet,

25 mit einem Aldehyd bzw. Keton der allgemeinen Formel



worin R^3 und R^4 die oben angegebenen Bedeutungen besitzen, umsetzt, oder

5-Pyrimidinyl-1,3-dioxid bedeutet, ein Pyridin-, Pyrazin- bzw. Pyrimidinderivat der allgemeinen Formel



worin R, R¹, R², R³ und R⁴ die oben angegebenen Bedeutungen besitzen,

10 N-oxydiert

und erwünschtenfalls eine erhaltene Verbindung der Formel I mit einer Säure zur Herstellung des entsprechenden Säure-additionssalzes umsetzt.

15

10. Verfahren zur Herstellung eines fungiziden Mittels, dadurch gekennzeichnet, dass man mindestens eine der in Anspruch 1 genannten Verbindungen mit Formulierungshilfsstoffen vermischt.

20

11. Verfahren zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau, dadurch gekennzeichnet, dass man das zu schützende Gut mit einer wirksamen Menge einer bzw. eines der in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Verbindungen bzw. Mittel behandelt.

25

12. Verwendung einer bzw. eines der in den Ansprüchen 1 bis 8 genannten Verbindungen bzw. Mittel zur Bekämpfung von Fungi in der Landwirtschaft und im Gartenbau.

30

35